

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年12 月29 日 (29.12.2005)

PCT

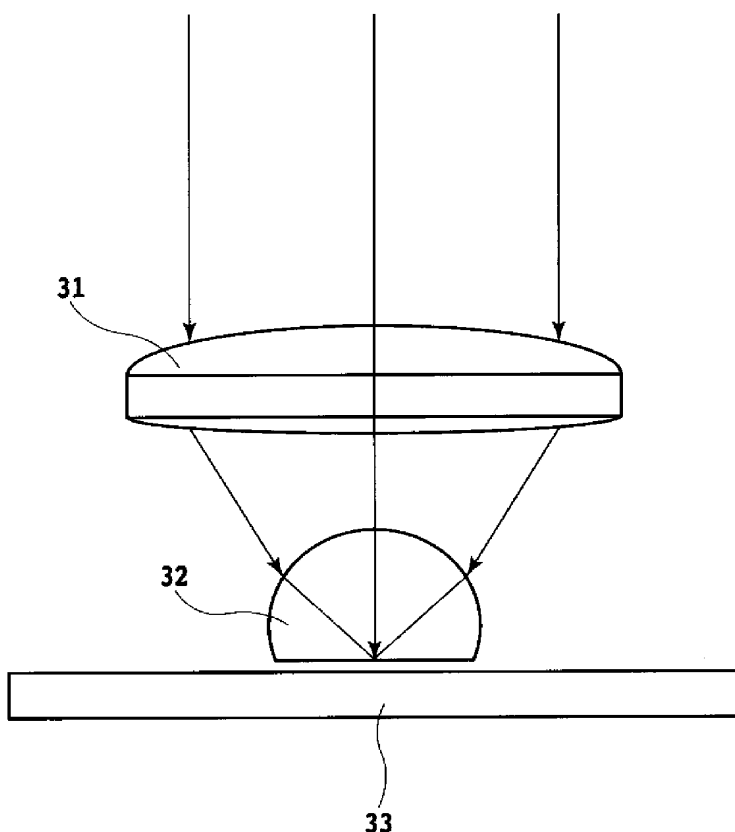
(10) 国際公開番号  
WO 2005/124398 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: G02B 1/02 (72) 発明者; および  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/011433 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤浦 和夫 (FUJIURA, Kazuo) [JP/JP]; 〒1808585 東京都武蔵野市緑町3丁目9-11 NTT知的財産センタ内 Tokyo (JP). 今井 欽之 (IMAI, Tadayuki) [JP/JP]; 〒1808585 東京都武蔵野市緑町3丁目9-11 NTT知的財産センタ内 Tokyo (JP). 笹浦 正弘 (SASURA, Masahiro) [JP/JP]; 〒1808585 東京都武蔵野市緑町3丁目9-11 NTT知的財産センタ内 Tokyo (JP). 中村 孝一郎 (NAKAMURA, Kouichirou) [JP/JP]; 〒1808585 東京都武蔵野市緑町3丁目9-11 NTT知的財産センタ内 Tokyo (JP).  
(22) 国際出願日: 2005 年6 月22 日 (22.06.2005)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ: 特願2004-183966 2004 年6 月22 日 (22.06.2004) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本電信電話株式会社 (NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008116 東京都千代田区大手町2丁目3-1 Tokyo (JP).  
(74) 代理人: 谷 義一 (TANI, Yoshikazu); 〒1070052 東京都港区赤坂2丁目6-2 O Tokyo (JP).  
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,

[ 続葉有 ]

(54) Title: OPTICAL MATERIAL, OPTICAL LENS AND PRISM

(54) 発明の名称: 光学材料、光学レンズおよびプリズム



(57) Abstract: An optical material having a high refractive index and a wide transmission wavelength range and being free from anisotropy. A cubic system crystal material composed of  $\alpha\beta\text{O}_3$  is employed, where  $\alpha$  is at least one of K, Ba, Sr and Ca, and  $\beta$  is at least one of Ta and Ti. Preferably, a cubic system single crystal material composed of  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ , where the composition  $x$  satisfies a relation  $0 \leq x \leq 0.35$ , is employed, and refractive index is enhanced furthermore while keeping the phase transition temperature lower than the room temperature.

(57) 要約: 高屈折率で異方性が無く、透過波長範囲の広い光学材料を得る。 $\alpha\beta\text{O}_3$  からなり、 $\alpha$  は K、Ba、Sr、Ca の少なくとも1つであり、 $\beta$  は Ta、Ti の少なくとも1つである立方晶の結晶材料を用いる。好ましくは、 $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  からなり、組成  $x$  が  $0 \leq x \leq 0.35$  である立方晶の単結晶材料を用いて、相転移温度を室温以下としながら、さらに屈折率を高める。

WO 2005/124398 A1



BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

光学材料、光学レンズおよびプリズム

技術分野

[0001] 本発明は、光学材料、光学レンズおよびプリズムに関し、より詳細には、高屈折率で異方性が無く、透過波長範囲の広い光学材料、光学レンズおよびプリズムに関する。

背景技術

[0002] 従来、光学レンズ、プリズムなどの光学部品は、カメラ、顕微鏡、望遠鏡などの光学機器、プリンタ、コピー機など電子写真方式の記録装置、DVDなどの光記録、光デバイス等に用いられている。例えば、光記録の分野では、記録密度を高めるために、記録用のレーザ光のビーム径をできる限り小さくする必要がある。そこで、より短い波長の光を効率よく集光するために、短い波長まで高い透過率を維持し、屈折率が可能な限り高く、異方性が無いレンズまたはプリズムが必要となっている。

[0003] 例えば、レーザ光のビーム・スポット径は、光源の波長 $\lambda$ とレンズの開口数NAで決定され、 $0.8 \times \lambda / NA$ であることが知られている。従来のDVD記録装置では、波長650nmの半導体レーザとNA=0.6のレンズとを用いて、5インチ・ディスクに4.7GBの情報を記録することができる。近年、NAを大きくし波長を短くしたDVD(Blu-ray)記録装置が開発されている。この装置では、光源として405nmの半導体レーザとNA=0.85のレンズとを用いて、5インチ・ディスクで約23GBの記録容量を実現している。

[0004] さらに、高屈折率の微小レンズを用いて、光の全反射部でのエバネッセント光により、記録密度を高めるニアフィールド記録方式が知られている。この微小レンズは、ソリッドイマージョンレンズ(SIL: Solid Immersion Lens)と呼ばれる半球状のレンズであり、光記録媒体と対物レンズとの間に配置される。このような光学系では、対物レンズを透過したビーム・スポット径は、等価的に $\lambda / (n \times NA)$ となり(nはSILの屈折率)、SILを用いない場合に較べて、 $1/n$ に絞ることができる(例えば、非特許文献1参照)。光記録媒体の記録面とSIL底面との間隔が、光波長の $1/4$ 以下である領域にお

いては、SILを透過したレーザ光が、SIL内部と同一の性質で出射されていることになり、ビーム・スポット径は、回折限界の $1/n$ に絞られる。

[0005] 上述したSILでは、受光角を $\theta$ としたとき、 $NA = n^2 \sin \theta$ となり、光学材料の屈折率が大きく影響を及ぼす。このため、屈折率の高い光学材料が不可欠であり、集光性の観点から光学材料が複屈折を持たない均質な材料であることが不可欠である。さらに、短い波長まで光透過性が劣化しない光学材料であることも重要である。SIL以外でも、カメラ、顕微鏡、ステッパなどの光学部品は、実装上の制約が大きく、出来る限り屈折率が高く、集光性の高い小型のレンズが必要である。同じ大きさならば、NAが大きく、集光性が高く、明るいレンズを実現できることが望ましい。また、プリズムについても同様であり、高屈折率材料を用いることにより、小型で十分な分光特性を実現することができる。

[0006] 上記の観点から、高屈折率ガラス、結晶材料の検討がなされてきた。ガラスにおいては、La、Pbを多量に含有する高屈折率ガラス、 $\text{TeO}_2$ を主成分とするガラスが知られている。しかしながら、可視光領域において屈折率2.2を実現できる光学材料は開発されておらず、屈折率を高くすると、400nm付近の光透過特性が劣化するという問題があった。

[0007] 一方、結晶材料については、多くの酸化物結晶で、屈折率が高い材料を用いたレンズが発明されている(例えば、特許文献1参照)。しかしながら、結晶材料においては、複屈折が無い光学的に均質な材料は、結晶構造が立方晶であるものに限定される。特許文献1には、多くの結晶が開示されているが、等方性の材料としては、 $\text{SrNbO}_3$ 、 $\text{SrTaO}_3$ 、 $\text{Bi}_{20}\text{SiO}_{12}$ 、 $\text{Bi}_{20}\text{GeO}_{12}$ 、 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 、GaPに限定されている。これら結晶においても、可視光領域の屈折率は、2.06～2.22の範囲に留まっている。

[0008] また、高輝度の液晶プロジェクタなどには、可視光領域の透過性に優れ、屈折率の異方性が無く、屈折率が高い材料を用いた偏光光学系用のプリズムが必要になる。従来、ホウケイ酸ガラスが用いられていたが、光弾性効果が大きいという欠点があった。そこで、鉛含有ガラスなどの高屈折率ガラスを用いることが検討されているが、これらガラスは短い波長域の光透過特性が悪く、液晶プロジェクタで使用する波長領域をカバーすることができないという問題があった。

[0009] さらに、大気汚染の計測装置などには、波長 $5\mu\text{m}$ 程度までの長波長領域にわたって吸収がなく、高い屈折率を有する光学材料が求められている。これまでに知られている光学材料の長波長領域の光透過特性は、以下の通りである。石英系ガラスの光透過域は、波長 $2\mu\text{m}$ 程度までであり、屈折率も小さい。ZBLAN( $\text{ZrF}_4-\text{BaF}_2-\text{LaF}_3-\text{AlF}_3-\text{NaF}$ )などのフッ化物ガラスは、光透過特性に優れるが、屈折率が1.5前後と小さい。Ge-Sb-Seなどのカルコゲナイトガラスは、光透過特性に優れているが、毒性に問題がある。従って、長波長領域において光透過特性に優れ、屈折率の高い光学材料が求められている。

[0010] 特許文献1:特開2000-19301号公報

非特許文献1:シャープ技報、「大容量光ディスクの動向」、第72号、1998年12月、pp. 9-12

#### 発明の開示

[0011] 本発明の目的は、高屈折率で異方性が無く、透過波長範囲の広い光学材料、光学レンズおよびプリズムを提供することにある。

[0012] 本発明の光学材料は、このような目的を達成するために、 $\alpha\beta\text{O}_3$  からなり、 $\alpha$  はK、Ba、Sr、Caの少なくとも1つであり、 $\beta$  はTa、Tiの少なくとも1つである立方晶の結晶材料からなることを特徴とする。例えば、 $\alpha$  はK、 $\beta$  はTaとすれば、幅広い温度範囲において複屈折が無く、可視光領域で2.2~2.4の高い屈折率を得ることができる。また、 $\text{KTaO}_{3-d}$  からなり、酸素欠損量 $d$ が $0 \leq d < 10^{-7}$ である立方晶の結晶材料からなることを特徴とする。

[0013] 別の態様によれば、 $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  からなり、組成 $x$ が $0 \leq x \leq 0.35$ である立方晶の結晶材料からなることを特徴とする。この構成によれば、相転移温度は、室温以下でありながら、さらに屈折率を高めることができる。また、 $\text{K}_{1-y}\text{Li}_y\text{TaO}_3$  からなり、組成 $y$ が $0 \leq y \leq 0.02$ である立方晶の結晶材料とすることもできる。

[0014] さらに別の態様によれば、 $\text{K}_{1-y}\text{Li}_y\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  からなり、組成 $x$ が $0 \leq x \leq 0.35$ であり、組成 $y$ が $0 \leq y \leq 0.02$ である立方晶の結晶材料からなることを特徴とする。この構成によれば、結晶の相転移を、潜熱を伴わない2次の相転移とすることができ、クラックの発生などの問題を解決することができる。

## 図面の簡単な説明

- [0015] 図1は、KTの屈折率の波長依存性を示す図、  
 図2は、KTの光透過特性を示す図、  
 図3は、KTの酸素欠損と波長405nmにおける吸収係数との関係を示す図、  
 図4は、DVD記録装置のピックアップ系の構成を示す図、  
 図5は、KTNのNb添加量xと屈折率および相転移温度との関係を示す図、  
 図6は、KTNのNb添加量xと短波長吸収端およびアッペ数との関係を示す図、  
 図7は、KTNの長波長側のスペクトルを示す図、  
 図8は、Sr添加量xと相転移温度との関係を示す図、  
 図9は、本発明の一実施形態にかかるクロスダイクロイックプリズムの構成を示す図である。

## 発明を実施するための最良の形態

- [0016] 以下、図面を参照しながら本発明の実施形態について詳細に説明する。本実施形態においては、光学材料として $\text{K}_{1-y}\text{Li}_y\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ 、以下、KLTNという)なる化学式を有する結晶材料を用いて、室温で立方晶となる組成を用いたレンズおよびプリズムを作成することを特徴としている。KLTNは、立方晶から正方晶へと温度により結晶系を変える性質を有している。Liの含有量が0～0.02、Nbの添加量が0～0.35の領域であれば、立方晶から正方晶への相転移温度を室温以下とすることができる。従って、室温での使用において複屈折の無い光学材料が得られ、この結晶材料で作製したレンズおよびプリズムは、透過光の偏光依存性が無くなる。

- [0017] (KT)

上述の組成において、 $\text{KTaO}_3$  ( $x=0$ ,  $y=0$ 、以下、KTという)は、ほぼ $-273^\circ\text{C}$ の相転移温度を有し、幅広い温度範囲において複屈折の無い結晶材料が得られる。この組成においても可視光領域で2.2～2.4の高い屈折率を得ることができ、光学レンズやプリズムとしての性能は高い。図1に、KTの屈折率の波長依存性を示し、図2に、KTの光透過特性を示す。 $\text{KTaO}_3$ は、可視光の波長領域(400～800nm)にお

いて2.2以上の屈折率を有しており、波長400nm付近では、2.38に達している。また、図2に示した光透過特性においては、光の吸収端が約360nmであり、短い波長まで十分な光透過性を維持していることがわかる。具体的には、波長400nm付近では、厚さ10mmの材料で透過率が80%以上またはこれと同等の透過率を有する。

[0018] しかし、ペロブスカイト型酸化物は、作製条件、熱処理条件によって容易に酸素欠損を生じる。この酸素欠損によって発生するキャリアによる光吸収によって、光透過特性が劣化する。図3に、KTの酸素欠損と波長405nmにおける吸収係数との関係を示す。 $\text{KTaO}_3$ 結晶を育成する際に、雰囲気中の酸素分圧を変化させて作製した試料を準備する。酸素雰囲気中の熱重量分析により増加する重量から酸素欠損を測定し、分光光度計を用いて可視光領域の吸収係数を試料ごとに測定する。図3に示したように、酸素欠損が増大するとともに、吸収係数も増大することがわかる。レンズ等の実用性を考慮すると、材料の内部光透過率は、1cmあたり90%以上であることが望ましい。従って、KTの酸素欠損は、 $10^{-7}$ 以下であることが不可欠であり、その場合、KTの組成は、 $\text{KTaO}_{3-d}$  ( $0 \leq d < 10^{-7}$ )と表される。

[0019] なお、Kを、Ba、Sr、Caのうち少なくとも1つの元素で置き換え、かつ、Taを、Tiで置き換えた結晶材料を用いることもできる。このような結晶でも、相転温度に大きな変化をもたらすことなく、屈折率をさらに上昇させることができる。

[0020] (KTN)

さらに屈折率が高い材料を必要とする場合には、Nbを添加することで効果的に屈折率を上昇させることができる( $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ;  $0 \leq x \leq 1$ ,  $y=0$ 、以下、KTNという)。但し、 $\text{KNbO}_3$  ( $x=1$ ,  $y=0$ )では、相転移温度が、約420℃になるため、室温では複屈折を有することになる。従って、室温で利用する場合には、Nbの添加量に制限が発生する。具体的には、Nbの含有量が、Taに対して35%を超えると相転移温度が室温以上になる。さらに、相転移温度が室温以下であっても、保管や輸送温度が相転移温度以下になる場合には、結晶材料が相転移を繰り返すことになる。この場合、結晶の構造変化を伴うため、結晶にクラックが発生するなど、信頼性を低下させる要因となる。これは、KTNの組成では、相転移が潜熱を伴う1次の相転移となるためである。

## [0021] (KLTN)

そこで、Liを添加することにより、結晶の相転移を、潜熱を伴わない2次の相転移とすることができ、クラックの発生などの問題を解決することができる。従って、保管や輸送温度に比べて相転移温度が十分に低い場合には、KTNによって十分に高性能で信頼性の高いレンズまたはプリズムを構成することができる。さらに高屈折率化し、保管や輸送温度と相転移温度が近接してきた場合には、Liを添加したKLTNが有効となる。

[0022] 以上のことから、従来の材料では不可能であった高屈折率で複屈折が無い光学レンズならびにプリズムを実現することができる。以下、実施例を用いて説明するが、本発明の特許請求の範囲を、下記の実施例で限定するものではない。

## 実施例 1

## [0023] (KT結晶からなるレンズ)

TSSG法で育成したKT結晶を、ワイヤーソーを用いて、[100]方位で1.2～1.5 mm厚にスライスする。スライスした基板を、ワイヤーソーを用いて、1.2～1.5mmの間隔で切り出し、1.2～1.5mm角の立方体を作製する。この立方体結晶を研磨材とともに容器に入れ、攪拌することにより角をとり、ほぼ球状の粗研磨ボールを得る。粗研磨ボールを、さらに研磨剤と2枚の研磨板に挟み込み、所定の加重を加えながら回転させることにより、直径1.0mmのボールレンズを得る。ボールレンズを、ワックスを用いて研磨板に固定し、一定加重を加えて回転研磨することにより、1面を平坦に加工して、半球状のレンズを得ることができる。この微小半球レンズをSILとして用いることにより、DVD記録装置のピックアップを構成する。

[0024] 図4に、DVD記録装置のピックアップ系の構成を示す。半導体レーザから出射されたレーザ光は、対物レンズ31を透過して、所定のビーム・スポット径に絞られる。対物レンズから出射したレーザ光は、SIL32で集光され、SIL32の底面で焦点を結ぶ。光記録媒体33の記録面とSIL32底面との間隔が、光波長の1/4以下に設定されており、SIL32からしみ出したレーザ光は、所定のビーム・スポット径で光記録媒体33の記録面に達する。

[0025] 実施例1で用いた半導体レーザは、685nmの波長である。NA=0.65の対物レン



ズと、屈折率2.23のKT結晶のSILとを用いて、DVD記録用の評価装置により記録密度を評価すると、19Gbit/inch<sup>2</sup>の記録密度を実現できる。従来の高屈折率ガラスをSILに用いた場合は、波長685nmでの屈折率が2.0であり、記録密度は16Gbit/inch<sup>2</sup>に留まる。

[0026] 従って、従来のレンズ材料よりも高い屈折率を有する材料を用いて、レンズを構成することにより、高い記録密度を実現することができる。また、実施例1のレンズ材料によれば、集光特性が優れており、材料の複屈折が存在していないことが明らかである。

[0027] なお、実施例1においては、波長685nmの半導体レーザを用いたが、図1, 2に示したように、実施例1のレンズ材料は、波長360nmまでレンズの集光特性が良好である。従って、さらに短い波長領域において、さらに高密度の記録を実現することができる。例えば、DVD記録用の評価装置に、波長405nmの半導体レーザとNA=2.2のSILとを用いて、5インチ・ディスクに近接場記録を適用すると、記録容量150GBを達成することができる。

## 実施例 2

[0028] (KTN結晶からなるレンズ)

図5に、KTNのNb添加量xと屈折率および相転移温度との関係を示す。測定波長は、632.8nmであった。Nb添加量に比例して屈折率が上昇し、x=0.35で屈折率2.27に達している。屈折率と同様に相転移温度も直線的に上昇し、x=0.35でほぼ25℃になる。従って、Nbの添加が屈折率の増加に有効であること、結晶が複屈折を持たない条件で使用するためには、Nb添加量が0.35以下であることが重要であることがわかる。

[0029] Nb添加量x=0.35の結晶を用いて、実施例1と同様にSILを作製する。NA=0.65の対物レンズと、屈折率2.27のKTN結晶のSILとを用いて、DVD記録用の評価装置により記録密度を評価すると、21Gbit/inch<sup>2</sup>の記録密度を実現できる。また、DVD記録用の評価装置に、波長405nmの半導体レーザとNA=2.2のSILとを用いて、5インチ・ディスクに近接場記録を適用すると、記録容量160GBを達成することができる。

[0030] 一方、Nb添加量が0.35以上になると、結晶の相転移温度が室温に近くなるため、結晶に圧力を加えるなどの外部からの影響により容易に正方晶に相転移し、結晶の光学的均質性を維持できなくなる。また、光透過特性が劣化し、波長吸収端が400nmとなる。従って、Nb添加量が0.35以上になると、レンズとしてNAを増加させることは可能であるが、実用上、光学的均質性、透過特性が得られない。図6に、KTNのNb添加量xと短波長吸収端およびアッペ数との関係を示す。Nbを多く含む結晶は、屈折率が大きくなるとともに分散が大きくなり、光吸収端が長波長側にシフトする。また、光吸収端が長波長側にシフトするに伴って、屈折率分散量が大きく、すなわちアッペ数が小さくなる。KTN材料は、Nbの添加により、高屈折率、高分散になることがわかる。

[0031] 図7は、KTNの長波長側のスペクトルを示す。縦軸の透過率は、結晶の両表面での反射を含んでいるため、内部透過率ではない。例えば、波長4μmにおける内部透過率は100%である。このように、KTN結晶は、波長5μmまで吸収を持たず、高い屈折率を有しているので、中赤外領域におけるレンズ、プリズムに適用することができる。

### 実施例 3

[0032] (KLT)

KTにLiを添加することにより、結晶育成温度を下げることができ、結晶育成過程において、 $K_2O$ の蒸発量を低減することができる。 $K_2O$ が蒸発すると結晶製造装置の上部の低温領域に凝縮し、凝縮量が多くなると、ろつぼ内部に落下する。凝縮物の落下により、これを核とする雑晶が育成中の溶液に浮き、結晶の安定成長を妨げる。従って、Liを添加することにより、結晶の大型化、歩留まりの向上を図ることができ、レンズの低価格化に貢献することができる。

[0033] KTの育成溶液に、 $Li_2CO_3$ を添加し、 $K_{1-y}Li_yTaO_3$  ( $0 \leq y \leq 0.02$ 、以下、KLTという)の組成の結晶を育成する。組成yを0.02以下としたのは、 $y > 0.02$ では立方晶を維持できなくなるからである。このとき、 $K_2CO_3$ に対する $Li_2CO_3$ の量は、18mol%である。このKLTの屈折率は、組成yに対して、波長405nmでは、

$$n(@405nm) = 2.353 - 0.19y$$

と表される。この式から明らかなように、Liの添加によって結晶の屈折率は低下するが、低下量は、Liの最大添加量0.02において、わずかに0.0038程度であり、実用上問題とならない範囲である。一方、上述したように、結晶育成温度を下げるできるので、歩留まりが20%向上する。

#### 実施例 4

- [0034] 実施例1の結晶材料に対して、KをBaに置き換え、TaをTiで置き換えた $\text{BaTiO}_3$ は、相転移温度が120度である。そこで、実施例3の結晶材料と同様に、Liに代えてSrを添加した $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  ( $0.34 \leq x \leq 1$ )を作製する。図8に、Sr添加量xと相転移温度との関係を示す。立方晶から正方晶への相転移温度は、Srの添加量が増加するほど低下する。室温で立方晶であるためには、相転移温度が室温以下であることが望ましく、図8より、組成xは0.34以上であることが望ましい。

#### 実施例 5

- [0035] (KLTN)

図5に示したように、Nb添加量が0.2以上となると、相転移温度は $-100^\circ\text{C}$ を越える。従って、保管や輸送温度が相転移温度以下になる可能性があり、結晶材料が相転移を繰り返すことによるクラックの発生などが考えられる。そこで、Li添加量 $y=0.01$ のKLTNを用いて、クラック発生を抑制する。

- [0036] Nb添加量 $x=0.35$ の結晶を作製し、 $-45^\circ\text{C} \sim +60^\circ\text{C}$ の温度サイクルを施した。その結果、Liを添加しない結晶では、1000サイクル経過後、100試料のうち2～3試料の表面に微小クラックが発生した。一方、Li添加量 $y=0.01$ の結晶では、クラックの発生は認められなかった。

#### 実施例 6

- [0037] (KT結晶からなるプリズム)

図9に、本発明の一実施形態にかかるクロスダイクロイックプリズムを示す。実施例1と同様の組成のKT結晶を用いて、3板式色分離合成光学系に用いられる三角柱プリズム51a～51dを4本作製する。作製には、通常の研磨技術を用いる。三角柱プリズム51a～51dの直角面には、誘電体多層膜コーティングを施し、各々直角面を接合する。接合された四角柱の横断面の一方の対角線となる直角面52a, 52cには、R

GB信号のうちR信号を反射し、G信号およびB信号を透過する多層膜を付す。他方の対角線となる直角面52b, 52dには、B信号を反射し、R信号およびG信号を透過する多層膜を付す。このようにして、RGB信号に分離して各々変調を加えてから合成する3板式色分離合成光学系に用いられるクロスダイクロイックプリズムを作製する。

- [0038] このクロスダイクロイックプリズムをプロジェクタに設置する。光源は、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプまたはハイパワーキセノンランプを用いて、2000ルーメンの高輝度で画像を投射する。本実施形態にかかるクロスダイクロイックプリズムは、 $2.2\text{W}/\text{cm}^2$ の照射強度で、10分間照射した場合の透過率の劣化が、1%以下またはこれと同等の透過率劣化特性を有する。従って、本プロジェクタの投射映像は、長時間にわたり輝度が変化せず、演色性の高い映像を維持することができる。このように、KT結晶は、高光耐性、高均質性、高光透過特性を示すので、この材料を用いたクロスダイクロイックプリズムは、プロジェクタなどの高光入力映像装置へ適用することができる。

#### 実施例 7

- [0039] (KTN結晶からなるプリズム)

実施例2と同様のKTN結晶を用いて、実施例6と同様のクロスダイクロイックプリズムを作製する。実施例6と同様に、3板式色分離合成光学系を構成するプロジェクタに適用する。Nbを添加したプリズムにおいても、光透過特性、光耐性は劣化せず、実施例6と同様に、安定した高い輝度の映像を投射することができる。また、Liを添加したKTLN結晶を用いた場合でも、クロスダイクロイックプリズムとして、十分な特性を維持することができる。

#### 実施例 8

- [0040] (多結晶材料)

上述した実施例の結晶材料は、単結晶材料を用いたが、多結晶材料であっても、高屈折率で異方性が無く、透過波長範囲の広い光学材料を作製することができる。以下に、多結晶のKTの作製方法について述べる。原料として $\text{K}_2\text{CO}_3$ と $\text{Ta}_2\text{O}_5$ の粉末を、1:1のモル比で混合した後、白金容器に入れ、1000度の酸素雰囲気中で10時間加熱する。加熱によって $\text{CO}_2$ の脱離反応と共に、 $\text{KTaO}_3$ が生成される。生成さ

れた $\text{KTaO}_3$ 粉末を、軽く粉砕した後に、KF粉末と混合し、700度の酸素雰囲気で5時間加熱する。加熱によって固相反応により $\text{K}_2\text{TaO}_3\text{F}$ が生成される。これを水に溶解し、80度に加熱した後、12時間放置する。溶液を攪拌しながら、水を蒸発させ、水溶液中に沈殿が生じたのを確認して、ろ過によって沈殿物を回収する。このとき、水による洗浄を繰り返し、HF成分を除去する。このようにして作製した粉末は、 $\text{KTaO}_3$ 微粉末であり、その平均粒径は約 $10\mu\text{m}$ である。

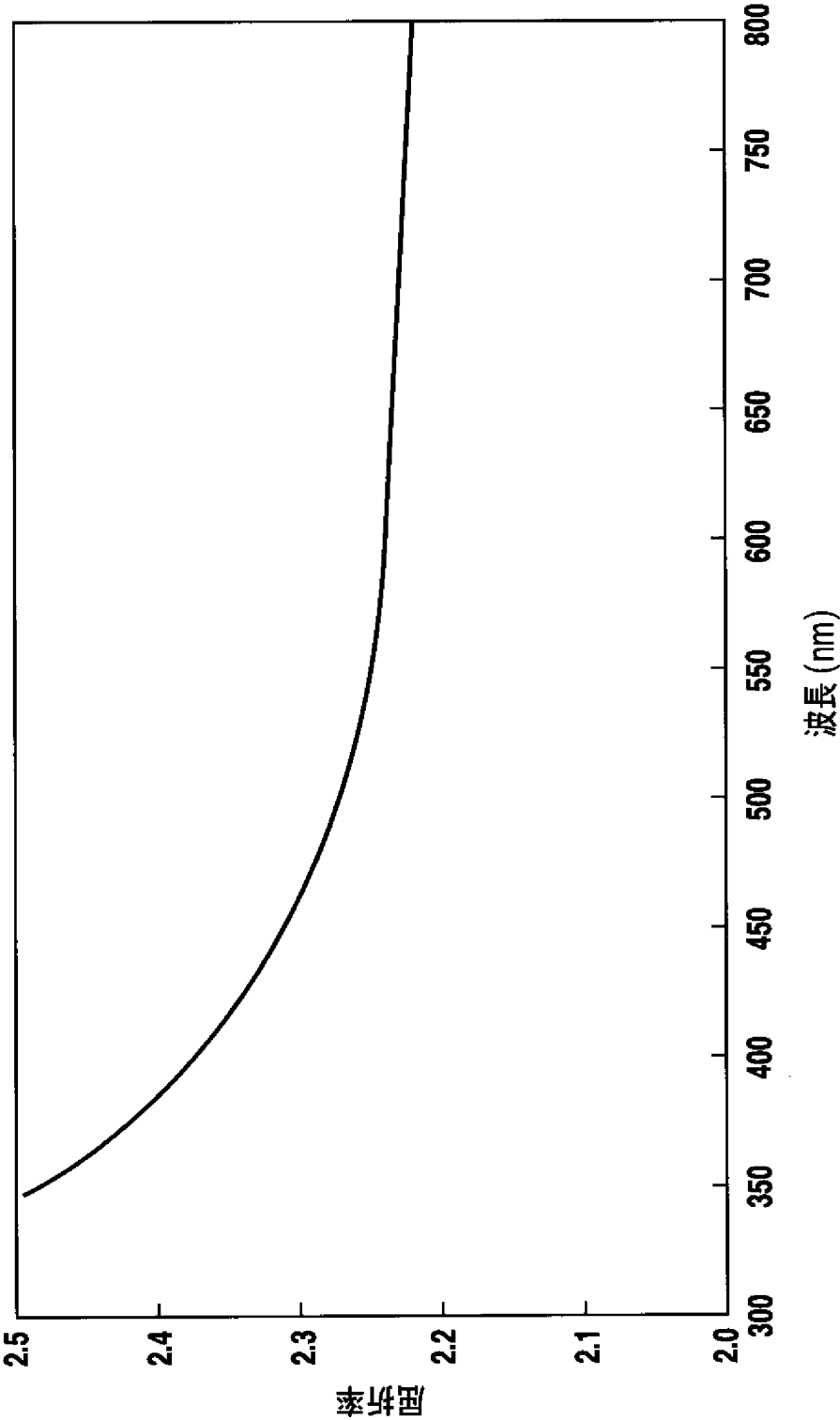
- [0041]  $\text{KTaO}_3$ 微粉末に、一軸プレス機により $5\text{kg}/\text{mm}^2$ の圧力を加え、直径30mm、厚さ10mmのペレットに成型する。このペレットを白金容器に入れ、 $\text{KTaO}_3$ 微粉末で覆った後、電気炉に入れ、1000度の酸素雰囲気中で10時間加熱する。自然冷却の後、ペレットを取り出すと、焼結により収縮しており、直径20mm、厚さ6mmの透明なペレットが得られる。ここでは、ペレットの表面から $\text{K}_2\text{O}$ が蒸発するのを抑制するために、同じ組成の粉末でペレットを覆っている。電気炉内部に $\text{K}_2\text{O}$ を含む粉末材料を入れ、 $\text{K}_2\text{O}$ の蒸気圧を平衡蒸気圧以上に保つようにしてもよい。
- [0042] 得られたペレットを電子顕微鏡により観察すると、平均結晶粒 $50\sim 100\mu\text{m}$ の多結晶材料であることがわかる。このペレットの透過率および屈折率は、上述したKTとほぼ同じであり、複屈折も測定限界以下となる。このペレットから1.2mm角の立方体を切り出し、実施例1と同様にSILを作製する。DVD記録用の評価装置により記録密度を評価すると、実施例1と同程度の記録密度を実現できることがわかる。このように、結晶材料が立方晶であるため、単結晶材料でも多結晶材料でも、光学的に均質なレンズを作製することができる。
- [0043] 実施例8では、固相反応を用いた粉末作製を行ったが、ゾルゲル法、共沈法などの粉末作製方法を用いてもよい。また、結晶材料の酸素欠損量を極力低く抑えるために、焼結する場合の酸素雰囲気または平衡分圧以上の酸素を含む雰囲気であることが好ましい。
- [0044] また、KTの多結晶材料を作製する過程で、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ を添加することにより、KTNの多結晶材料を作製することができる。多結晶のKTNも、光学的に均質な特性を示し、ボイドなどの欠陥はみられず、焼結体密度は、ほぼ100%に達する。

## 請求の範囲

- [1]  $\alpha \beta \text{O}_3$  からなり、 $\alpha$  はK、Ba、Sr、Caの少なくとも1つであり、 $\beta$  はTa、Tiの少なくとも1つである立方晶の結晶材料からなることを特徴とする光学材料。
- [2]  $\text{KTaO}_{3-d}$  からなり、酸素欠損量dが $0 \leq d < 10^{-7}$ である立方晶の結晶材料からなることを特徴とする光学材料。
- [3]  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  からなり、組成xが $0 \leq x \leq 0.35$ である立方晶の結晶材料からなることを特徴とする光学材料。
- [4]  $\text{K}_{1-y}\text{Li}_y\text{TaO}_3$  からなり、組成yが $0 \leq y \leq 0.02$ である立方晶の結晶材料からなることを特徴とする光学材料。
- [5]  $\text{K}_{1-y}\text{Li}_y\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  からなり、組成xが $0 \leq x \leq 0.35$ であり、組成yが $0 \leq y \leq 0.02$ である立方晶の結晶材料からなることを特徴とする光学材料。
- [6]  $\alpha \beta \text{O}_3$  からなり、 $\alpha$  はK、Ba、Sr、Caの少なくとも1つであり、 $\beta$  はTa、Tiの少なくとも1つである立方晶の結晶材料からなり、  
波長360nmから800nmにおいて屈折率2.2以上を有し、厚さ10mmにおける透過率が80%以上またはこれと同等の透過率を有することを特徴とする光学レンズ。
- [7] 前記立方晶の結晶材料は、 $\text{KTaO}_{3-d}$  からなり、酸素欠損量dが $0 \leq d < 10^{-7}$ であることを特徴とする請求項6に記載の光学レンズ。
- [8] 前記立方晶の結晶材料は、 $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  からなり、組成xが $0 \leq x \leq 0.35$ であることを特徴とする請求項6に記載の光学レンズ。
- [9] 前記立方晶の結晶材料は、 $\text{K}_{1-y}\text{Li}_y\text{TaO}_3$  からなり、組成yが $0 \leq y \leq 0.02$ であることを特徴とする請求項6に記載の光学レンズ。
- [10] 前記立方晶の結晶材料は、 $\text{K}_{1-y}\text{Li}_y\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  からなり、組成xが $0 \leq x \leq 0.35$ であり、組成yが $0 \leq y \leq 0.02$ であることを特徴とする請求項6に記載の光学レンズ。
- [11]  $\alpha \beta \text{O}_3$  からなり、 $\alpha$  はK、Ba、Sr、Caの少なくとも1つであり、 $\beta$  はTa、Tiの少なくとも1つである立方晶の結晶材料からなり、  
波長360nmから800nmにおいて屈折率2.2以上を有し、 $2.2\text{W}/\text{cm}^2$ の照射強度で10分間照射した場合の透過率の劣化が、1%以下またはこれと同等の透過率劣化特性を有することを特徴とするプリズム。

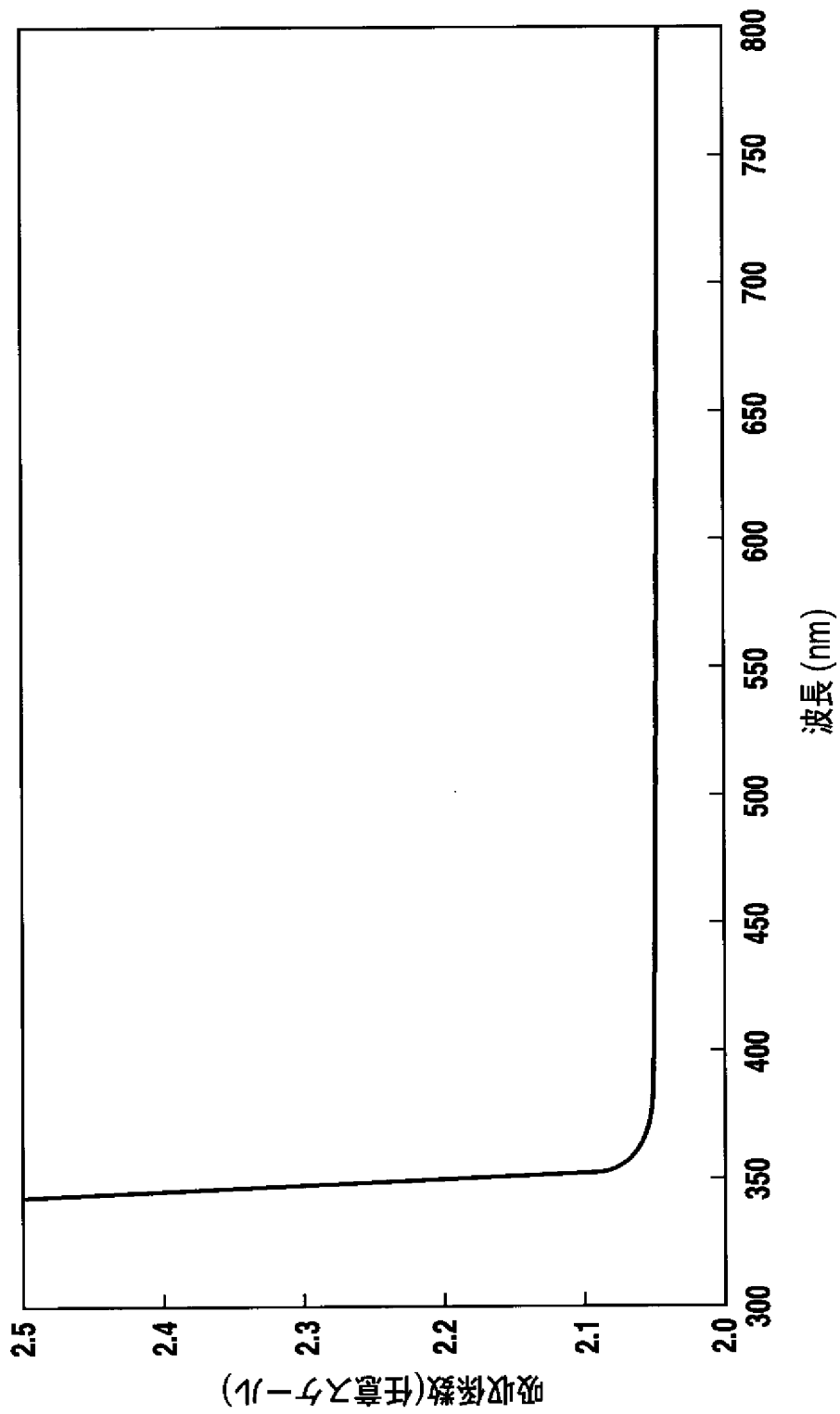
- [12] 前記立方晶の結晶材料は、 $\text{KTaO}_{3-d}$  からなり、酸素欠損量 $d$ が $0 \leq d < 10^{-7}$ であることを特徴とする請求項11に記載のプリズム。
- [13] 前記立方晶の結晶材料は、 $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  からなり、組成 $x$ が $0 \leq x \leq 0.35$ であることを特徴とする請求項11に記載のプリズム。
- [14] 前記立方晶の結晶材料は、 $\text{K}_{1-y}\text{Li}_y\text{TaO}_3$  からなり、組成 $y$ が $0 \leq y \leq 0.02$ であることを特徴とする請求項11に記載のプリズム。
- [15] 前記立方晶の結晶材料は、 $\text{K}_{1-y}\text{Li}_y\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  からなり、組成 $x$ が $0 \leq x \leq 0.35$ であり、組成 $y$ が $0 \leq y \leq 0.02$ であることを特徴とする請求項11に記載のプリズム。

[図1]

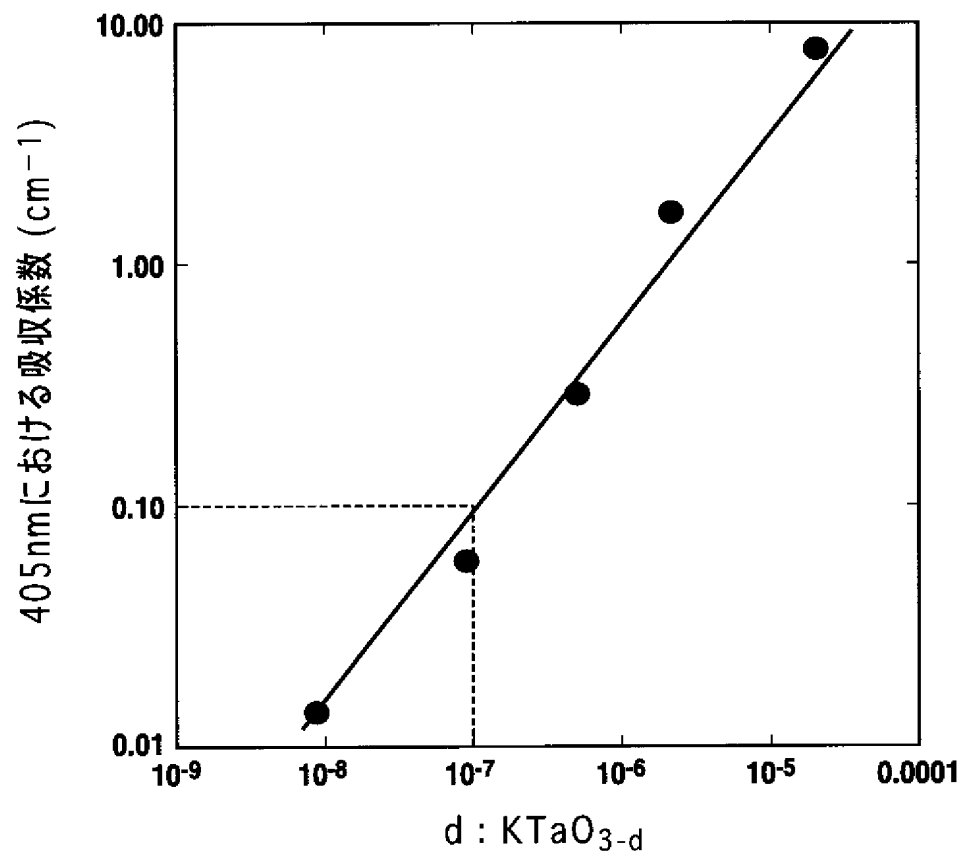




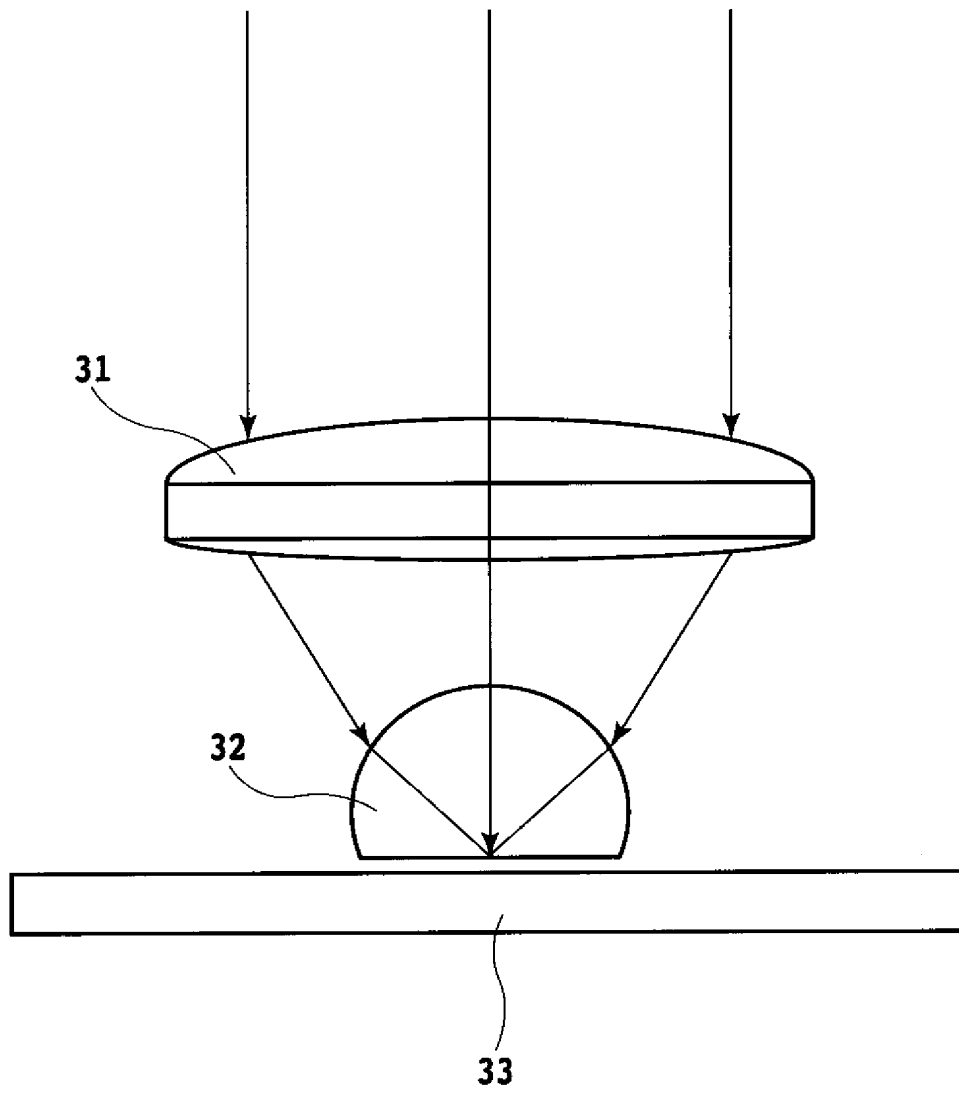
[図2]



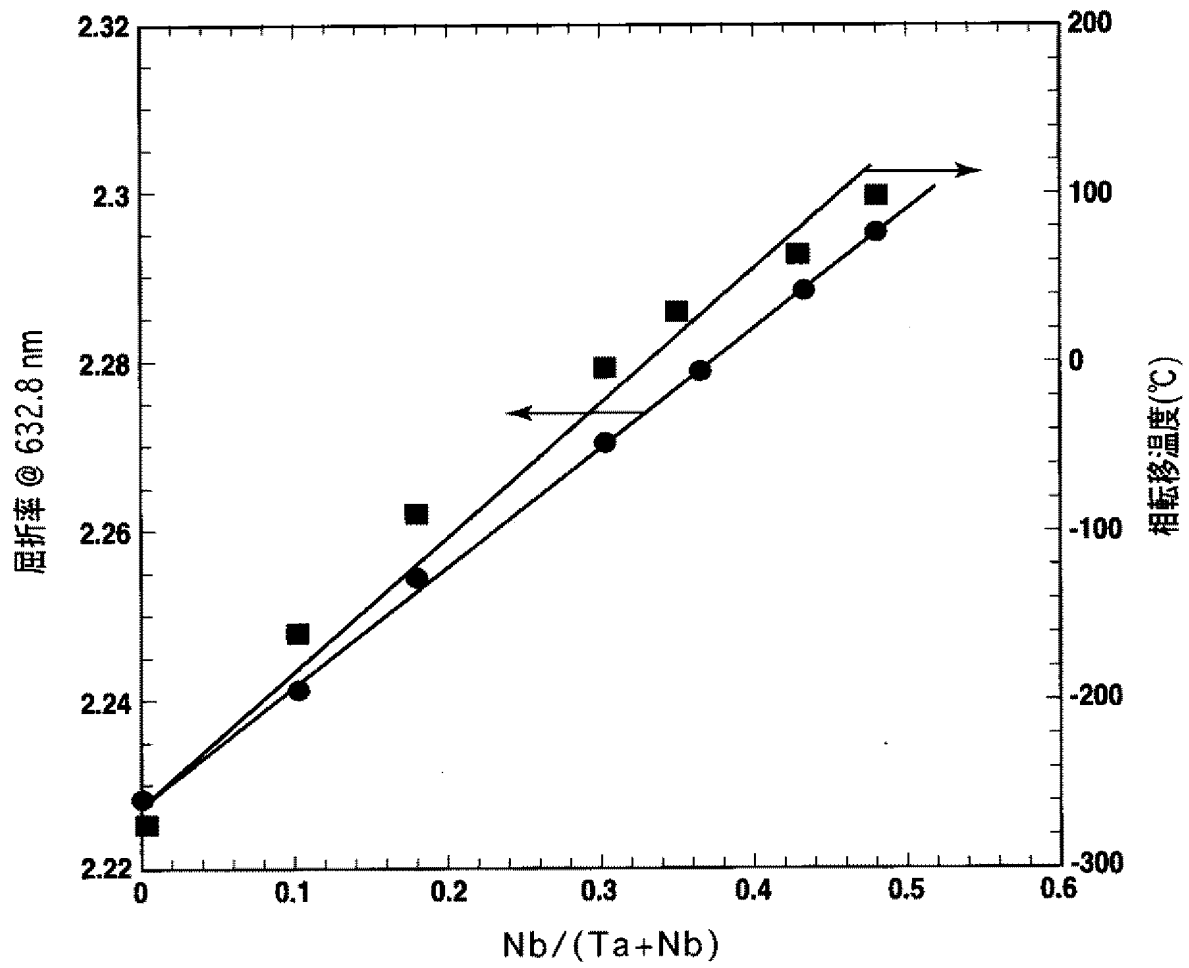
[図3]



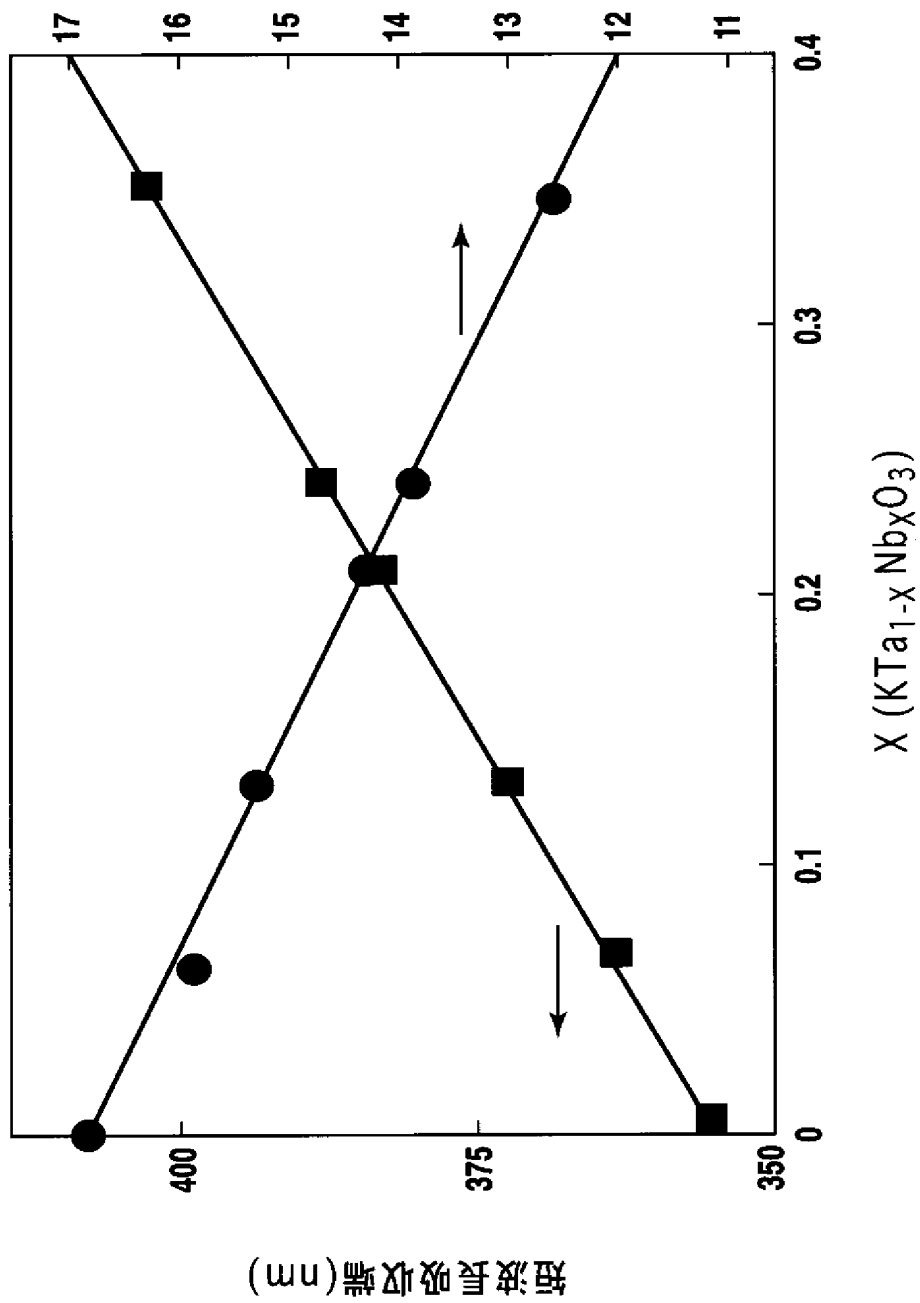
[図4]



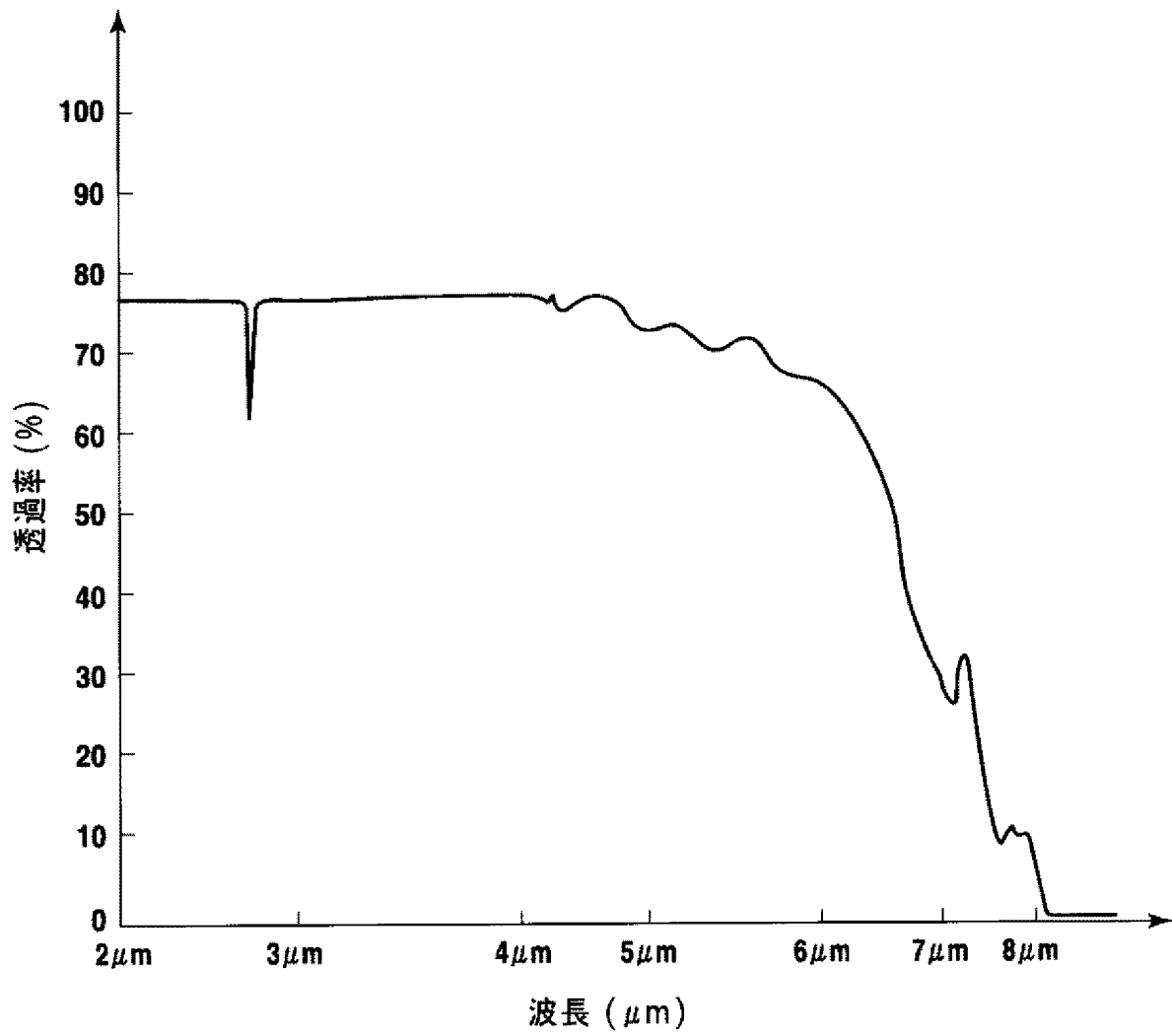
[図5]



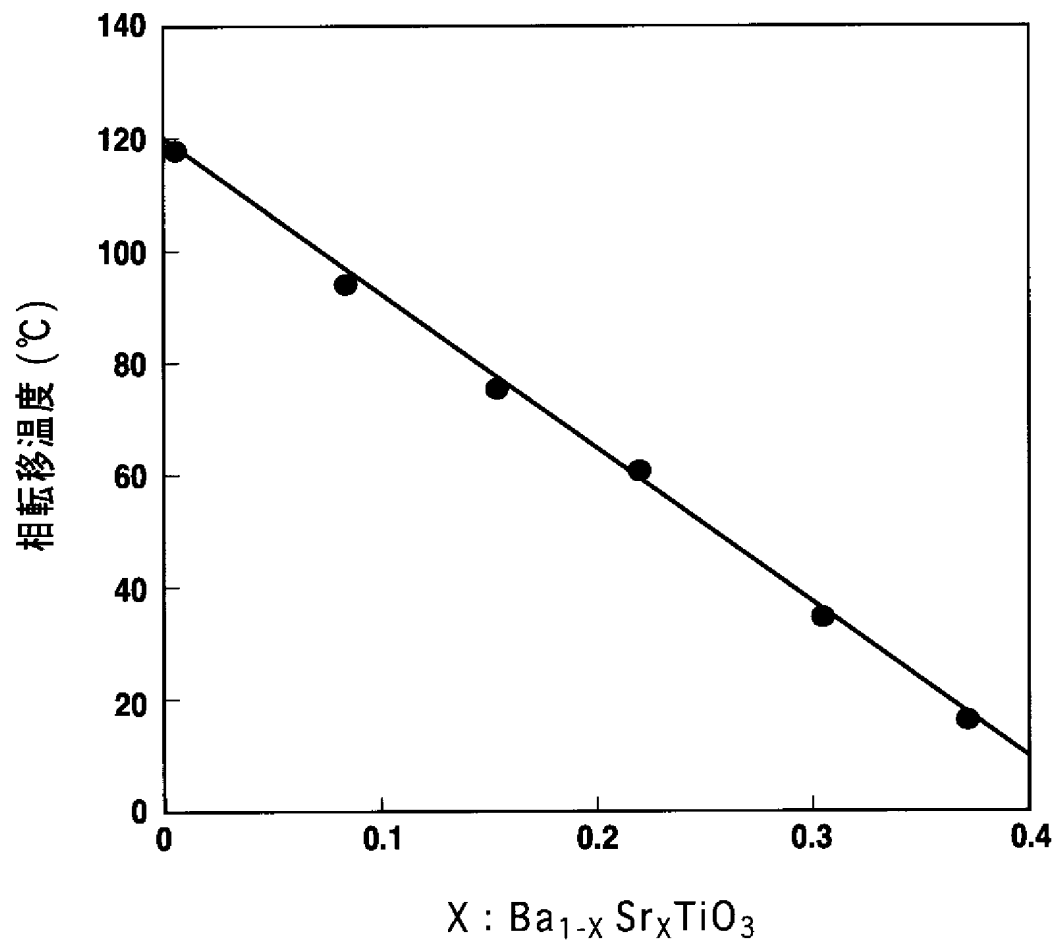
アッ、ハ、ハ、ハ



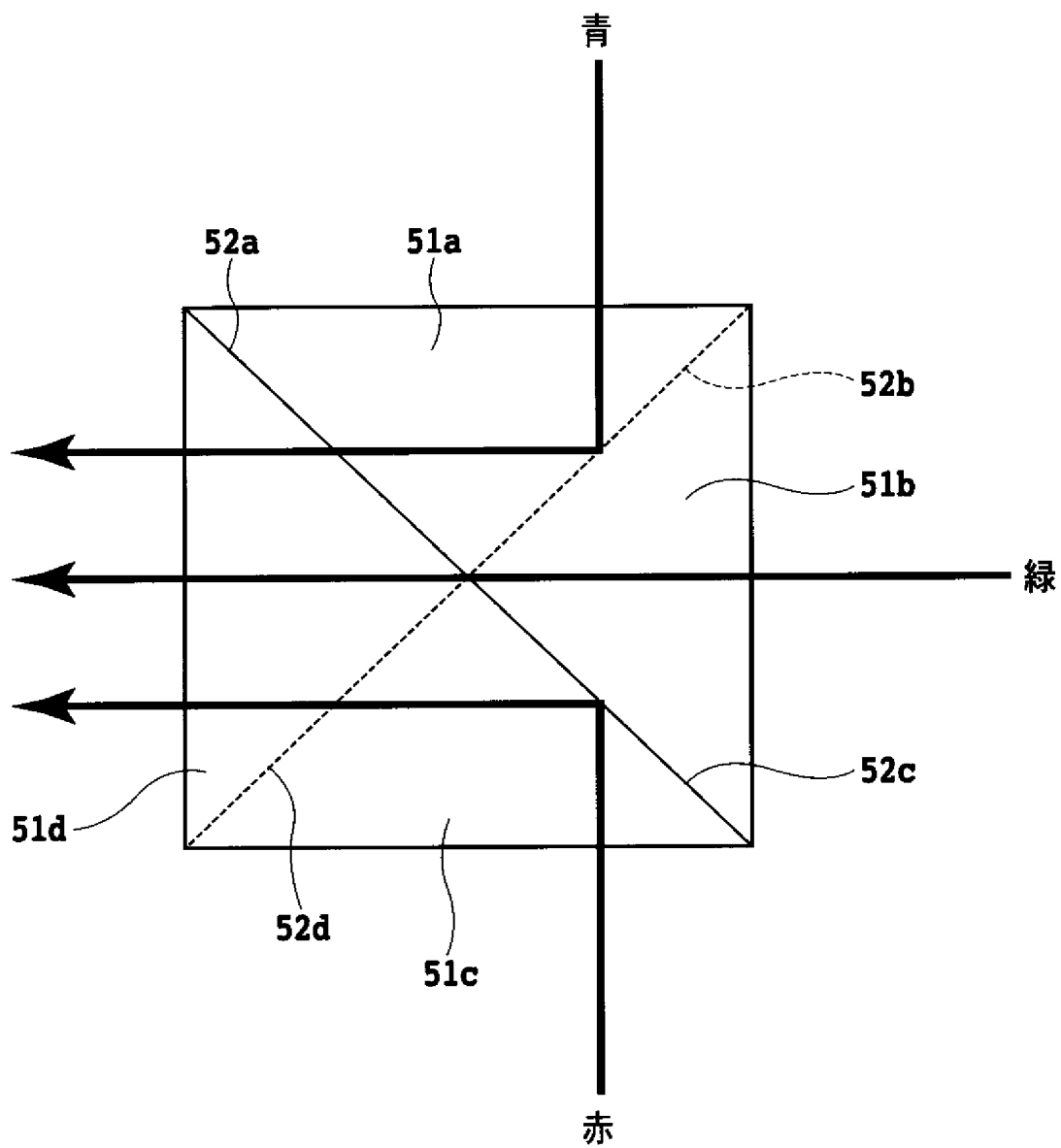
[図7]



[図8]



[図9]





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/011433

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> G02B1/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl.<sup>7</sup> G02B1/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-19301 A (Kyocera Corp.), 21 January, 2000 (21.01.00), Full text; all drawings; particularly, Claim 1; Par. Nos. [0017] to [0019] & US 6043940 A	1-15
X	JP 2003-123302 A (Sony Corp.), 25 April, 2003 (25.04.03), Full text; all drawings; particularly, Claim 1; Par. Nos. [0016], [0026] & WO 03/034417 A1 & US 2004/0037206 A1 & KR 2004038902 A & CN 1488139 A	1, 6, 11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
10 August, 2005 (10.08.05)

Date of mailing of the international search report  
23 August, 2005 (23.08.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/011433

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-167187 A (Konica Corp.), 13 June, 2003 (13.06.03), Full text; all drawings; particularly, Claims 22, 25; Par. No. [0074] & EP 1271496 A2 & KR 2002096938 A & US 2003/0128440 A1 & US 6665130 B2	1-15
X Y	JP 2002-296632 A (Nippon Telegraph And Telephone Corp.), 09 October, 2002 (09.10.02), Full text; all drawings; particularly, Claim 1; Par. No. [0015] & US 2002/0141040 A1 & EP 1248143 A2 & US 6795232 B2	1-5 6-15
X Y	JP 7-82087 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 28 March, 1995 (28.03.95), Full text; all drawings; particularly, Claims 1 to 2; Par. Nos. [0030] to [0037] (Family: none)	1-5 6-15

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> G02B1/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> G02B1/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-19301 A (京セラ株式会社) 2000.01.21, 全文、全図、特に、 [請求項 1], [0017]-[0019] & US 6043940 A	1-15
X	JP 2003-123302 A (ソニー株式会社) 2003.04.25, 全文、全図、特 に、[請求項 1], [0016], [0026] & WO 03/034417 A1 & US 2004/0037206 A1 & KR 2004038902 A & CN 1488139 A	1, 6, 11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.08.2005

国際調査報告の発送日

23.8.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森内 正明

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

2 V

9 2 2 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-167187 A (コニカ株式会社) 2003.06.13, 全文、全図、特に、[請求項 22], [請求項 25], [0074] & EP1271496 A2 & KR 2002096938 A & US 2003/0128440 A1 & US 6665130 B2	1-15
X Y	JP 2002-296632 A (日本電信電話株式会社) 2002.10.09, 全文、全図、特に、[請求項 1], [0015] & US 2002/0141040 A1 & EP 1248143 A2 & US 6795232 B2	1-5 6-15
X Y	JP 7-82087 A (旭硝子株式会社) 1995.03.28, 全文、全図、特に、[請求項 1]-[請求項 2], [0030]-[0037] (ファミリーなし)	1-5 6-15